

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034277**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.01.24

(51) Int. Cl. **C10G 21/08 (2006.01)**

(21) Номер заявки
201800473

(22) Дата подачи заявки
2018.07.09

(54) **СПОСОБ ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ФРАКЦИИ ОТ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ**

(43) **2019.11.29**

(56) RU-C1-2556634
RU-C1-2109033
RU-C1-2160761
US-B1-7527724
JP-A-H1030093

(96) **2018000085 (RU) 2018.07.09**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОМСКИЙ
НПЗ" (RU)**

(72) Изобретатель:
**Акопян Аргам Виликович, Андреев
Борис Владимирович, Анисимов
Александр Владимирович, Есева
Екатерина Андреевна, Устинов
Андрей Станиславович (RU)**

(57) Изобретение относится к области нефтепереработки и нефтехимии, в частности к способам удаления сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов из углеводородных смесей. В способе очистки углеводородной фракции от серосодержащих соединений, включающем в себя экстракцию серосодержащих соединений из углеводородной фракции аммиачной водой, на экстракцию направляют предварительно подготовленные углеводородную фракцию и аммиачную воду с массовой концентрацией аммиака не менее 15% в интервале массовых соотношений аммиачной воды к углеводородной фракции от 1:10 до 10:1 при температуре 20-70°C. Экстракцию проводят в непрерывном противоточном режиме при температуре 20-70°C. Далее проводят отмывку очищенной углеводородной фракции от остатков аммиачной воды и последующую регенерацию отработанной аммиачной воды с получением свежей аммиачной воды, сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов. Предложенный способ позволяет эффективно использовать аммиачную воду для экстракционной очистки широкого спектра углеводородных фракций от серосодержащих соединений, а также обеспечивает повышение эффективности очистки углеводородных фракций за счет повышения степени извлечения низкомолекулярных меркаптанов.

B1

034277

034277

B1

Изобретение относится к области нефтепереработки и нефтехимии и может быть использовано для очистки углеводородных фракций от серосодержащих соединений с получением сероводорода (H_2S) и низкомолекулярных меркаптанов (метилмеркаптана CH_3SH , этилмеркаптана C_2H_5SH и пропилмеркаптана C_3H_7SH).

В уровне техники известен процесс щелочной очистки легких углеводородных фракций (сжиженных углеводородных газов (СУГ)) от меркаптанов. Процесс основан на экстракции меркаптанов (как кислых компонентов) водным раствором гидроксида натрия. При этом образуются соответствующие натриевые соли меркаптанов (меркаптиды), которые в отличие от исходных меркаптанов плохо растворимы в углеводородной среде и хорошо растворимы в воде. Легкие меркаптаны представляют собой слабые кислоты (показатель кислотности pK_a для них лежит в интервале 10-11), которые в присутствии гидроксид ионов (в щелочной среде) превращаются в соответствующие меркаптиды по схеме



Основной проблемой данных методов очистки при их промышленном использовании является стадия регенерации насыщенного серосодержащими соединениями отработанного щелочного раствора с целью его последующего многократного использования. В настоящее время наиболее распространенной является окислительная регенерация отработанной щелочи, заключающаяся в каталитическом окислении кислородом воздуха перешедших в водную фазу меркаптанов до дисульфидов, а сероводорода и сульфидов - до тиосульфатов и сульфатов.

Дисульфиды затем экстрагируются из отработанного водно-щелочного раствора органическим растворителем, например бензином. При этом прочие водорастворимые серосодержащие соединения и соли угольной кислоты, образовавшиеся при взаимодействии щелочи с содержащим углекислый газ (CO_2) воздухом, накапливаются в циркулирующем рабочем щелочном растворе, приводя к снижению концентрации активной (свободной) щелочи. Такие отработанные щелочные растворы уже не могут быть использованы в процессе, а представляют собой отходы и подлежат утилизации как высокотоксичные сернисто-щелочные стоки. К подобным процессам с окислительной "регенерацией" рабочего водно-щелочного раствора относится известная технология Мерокс, разработанная компанией UOP (США), и ее разновидности (см., например, патент РФ 2605747, опублик. 27.12.2016, МПК C10G 19/02 (2006.01), C10G 19/08 (2006.01), C10G 27/06 (2006.01), C10G 29/00 (2006.01), C01B 17/06 (2006.01), B01D 61/00 (2006.01)).

К недостаткам известного процесса относятся

образующиеся в процессе высокотоксичные отходы - насыщенные сернистыми соединениями отработанные крепкие водно-щелочные растворы (сернисто-щелочные стоки (СЩС)), утилизация которых представляет собой отдельную экологическую задачу;

высокие безвозвратные потери щелочи (в составе СЩС) и катализатора (в случае использования гомогенного катализатора, непосредственно вводимого в процесс);

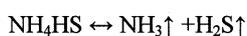
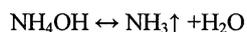
необходимость в квалифицированной утилизации отработанного воздуха, содержащего летучие сернистые соединения различного состава;

образование и отложение на элементах оборудования коррозионно-агрессивной элементарной серы (в результате неконтролируемого окисления кислородом воздуха присутствующих сернистых соединений);

необходимость стадии экстракционного извлечения дисульфидов (продукта окисления меркаптидов) с дальнейшей квалифицированной утилизацией экстракта (например, насыщенного дисульфидами бензина);

невозможность применения данного способа для сероочистки тяжелых нефтяных фракций из-за образования трудноразделяющихся эмульсий нефти с водным раствором щелочи (NaOH, KOH).

Важным преимуществом очистки углеводородных фракций с использованием аммиачной воды является относительная простота регенерации отработанной (насыщенной экстрагированными сернистыми соединениями) аммиачной воды, так как образующиеся в процессе экстракции и растворенные в ней соли (меркаптиды, гидросульфиды и сульфиды аммония - $RS(NH_4)$, NH_4HS , $(NH_4)_2S$) могут быть легко регенерированы при кипячении в результате гидролиза до исходного аммиака, сероводорода и меркаптанов по реакциям



Наиболее близким аналогом заявленного изобретения является "Способ очистки углеводородных фракций от серосодержащих соединений" (патент РФ 2556634, опублик. 10.07.2015, МПК C10G 19/02 (2006.01), C10G 19/08 (2006.01)), включающий в себя экстракцию серосодержащих соединений из углеводородной фракции аммиачной водой и регенерацию отработанной аммиачной воды с получением свежей аммиачной воды, сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов.

Недостатком известного решения является низкая эффективность очистки углеводородных фракций в результате неполного удаления низкомолекулярных меркаптанов (в частности, этил- и пропилмер-

каптана).

Технический результат, на достижение которого направлено заявленное изобретение, заключается в обеспечении возможности эффективного использования аммиачной воды для экстракционной очистки широкого спектра углеводородных фракций от серосодержащих соединений, а также в повышении эффективности очистки углеводородных фракций за счет повышения степени извлечения низкомолекулярных меркаптанов.

Технический результат обеспечивается тем, что в способе очистки углеводородной фракции от серосодержащих соединений, включающем в себя экстракцию серосодержащих соединений из углеводородной фракции аммиачной водой и регенерацию отработанной аммиачной воды с получением свежей аммиачной воды, сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов, на экстракцию направляют предварительно подготовленную углеводородную фракцию и аммиачную воду с массовой концентрацией аммиака не менее 15% в интервале массовых соотношений аммиачной воды к углеводородной фракции от 1:10 до 10:1 при температуре 20-70°C, экстракцию проводят в непрерывном противоточном режиме при температуре 20-70°C, после чего проводят отмывку очищенной углеводородной фракции от остатков аммиачной воды.

При этом экстракцию проводят в течение 1-15 мин, отмывку очищенной углеводородной фракции от остатков аммиачной воды осуществляют с добавлением воды в массовом соотношении углеводородной фракции к воде не более 1:1, а регулируют степень извлечения серосодержащих соединений посредством изменения температуры экстракции.

Сущность предлагаемого изобретения поясняется чертежом, на котором показана схема очистки углеводородной фракции от серосодержащих соединений, состоящая из следующих основных элементов: 1 - теплообменный аппарат аммиачной воды, 2 - теплообменный аппарат углеводородной фракции, 3 - колонна-экстрактор, 4 - емкость-водоотделитель.

Теплообменные аппараты 1, 2 предназначены для подогрева/охлаждения до температуры процесса очищаемых углеводородных фракций и экстрагента.

Колонна-экстрактор 3 представляет собой вертикальный колонный аппарат, оснащенный внутренними контактными устройствами (тарелками, структурированной или насыпной насадками), обеспечивающими максимальное увеличение площади контакта массообмениваемых фаз в процессе экстракции.

Емкость-водоотделитель 4 предназначена для отделения промывочной воды от потока очищенных и промытых углеводородных фракций.

Способ очистки углеводородной фракции от серосодержащих соединений осуществляется следующим образом.

Подлежащие очистке углеводородные фракции (поток II) подают в теплообменник 2 на нагрев или охлаждение (в зависимости от их начальной температуры) до заданной температуры процесса в диапазоне от 20 до 70°C, например до 40-50°C, а после - в колонну-экстрактор 3 под насадочную секцию. Экстрагент (поток I) - аммиачная вода с массовой концентрацией аммиака не менее 15%, - подают в теплообменник 1 на нагрев или охлаждение (в зависимости от их начальной температуры) до заданной температуры процесса в диапазоне от 20 до 70°C, например до 40-50°C, а после - в колонну-экстрактор 3 на насадочную секцию.

В колонне-экстракторе 3 при температуре, соответствующей температуре подаваемых на экстракцию углеводородных фракций и экстрагента, в диапазоне от 20 до 70°C, например при температуре 40-50°C, в режиме непрерывной противоточной экстракции (очищаемые углеводородные фракции движутся снизу вверх, а аммиачная вода - в противоположном направлении сверху вниз, что обуславливается разностью плотностей данных несмешивающихся фаз) происходит очистка углеводородных фракций от сероводорода и низших меркаптанов, которые экстрагируются из углеводородной фазы в водную в виде соответствующих водорастворимых аммонийных солей (сульфидов, гидросульфидов и меркаптидов). Массовое рабочее соотношение экстрагент:углеводородные фракции выбирают исходя из природы экстрагируемых сернистых соединений и их содержания в очищаемых фракциях в интервале массовых соотношений от 1:10 до 10:1.

Отработанную насыщенную сернистыми соединениями аммиачную воду (поток V), содержащую сульфиды, гидросульфиды и меркаптиды аммония, выводят из куба колонны-экстрактора 3 и направляют на регенерацию. Регенерацию отработанной аммиачной воды осуществляют любым известным в уровне техники способом, например путем ее очистки от серосодержащих соединений в абсорбционно-отпарной колонне (на чертеже не показано), ректификации в ректификационной колонне (на чертеже не показано) с получением очищенной сточной воды и газообразного выходного продукта, направляемого в скруббер (на чертеже не показано), получения в скруббере очищенного газообразного аммиака, который подвергают абсорбции очищенной сточной водой в емкости для абсорбции аммиака (на чертеже не показано) с получением регенерированной аммиачной воды.

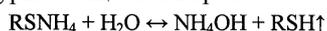
Очищенные углеводородные фракции выводят с верха колонны-экстрактора 3 и направляют в емкость-водоотделитель 4. Для отмывки от очищенных углеводородных фракций остатков экстрагента в

верхнюю линию, соединяющую колонну-экстрактор 3 с емкостью-водоотделителем 4, подают чистую воду (поток III). В емкости-водоотделителе 4 от очищенных и промытых углеводородных фракций отделяют и выводят промывочную воду (поток VI), которую в дальнейшем можно использовать, например, при регенерации отработанной аммиачной воды для приготовления ее свежей порции. Очищенные углеводородные фракции (поток IV) выводят с верха емкости-водоотделителя 4 для дальнейшего использования.

Время экстракции (время взаимодействия фаз в аппарате) может варьироваться от 1 до 15 мин в зависимости от свойств углеводородной фракции и технологических параметров процесса экстракции.

Отмывку очищенной углеводородной фракции от остатков аммиачной воды осуществляют с добавлением воды в массовом соотношении углеводородной фракции к воде не более 1:1.

Предлагаемый способ очистки углеводородной фракции от серосодержащих соединений обеспечивает повышение эффективности очистки углеводородных фракций за счет повышения степени извлечения низкомолекулярных меркаптанов. Высокая степень удаления низкомолекулярных меркаптанов (более 99% по этилмеркаптану и более 80% по пропилмеркаптану, метилмеркаптан в предлагаемом способе удаляется полностью) достигается за счет предварительного подогрева экстрагента и углеводородной фракции до требуемой температуры (20-70°C), использованием аммиачной воды с массовой концентрацией аммиака не менее 15% в интервале массовых соотношений аммиачной воды к углеводородной фракции от 1:10 до 10:1, а также за счет использования противоточной непрерывной экстракции. Увеличение степени извлечения низкомолекулярных меркаптанов при температуре выше 20°C обуславливается интенсификацией диффузионных процессов. Дальнейшее повышение температуры (выше 70°C) приводит к значительному снижению степени извлечения низкомолекулярных меркаптанов (снижению эффективности способа очистки углеводородной фракции), что связано с возрастанием вклада реакций гидролитического разложения образующихся водорастворимых солей (меркаптидов аммония) до аммиака и исходного меркаптана, плохо растворимого в водной фазе и хорошо растворимого в углеводородной среде. Процесс гидролиза меркаптидов аммония может быть представлен следующей реакцией, равновесие в которой с повышением температуры смещается вправо



Поскольку аммиачная вода является слабым основанием, ее использование в процессе с концентрацией менее 15 мас.% приводит к существенному снижению эффективности очистки, при прочих равных условиях. К этому же и по той же причине приводит снижение массового соотношения экстрагент:сырье менее 1:10. Осуществление процесса при массовых соотношениях экстрагент:сырье выше 10:1 нетехнологично при больших промышленных расходах очищаемых углеводородных фракций.

Степень извлечения и соответственно остаточное содержание серосодержащих соединений можно регулировать в данном процессе посредством изменения температуры экстракции. Изменяя, при прочих равных условиях процесса очистки, температуру экстракции в диапазоне 20-70°C можно добиваться не полного удаления меркаптанов, а удаления их до уровня, обеспечивающего одорирование фракции. В случае, если при этом очищаемые углеводородные фракции будут представлены СУГ, то такой контролируемый процесс демеркаптанации может являться одновременно и процессом одоризации газов. Очевидно, что процесс одоризации СУГ можно осуществлять не только вводя в очищенную фракцию меркаптаны (как это обычно делается), но и оставляя в ней необходимое их количество в процессе очистки (демеркаптанации).

Таким образом, меняя температуру процесса можно изменять, при прочих равных условиях, степень очистки (демеркаптанации) углеводородной фракции.

Предложенный способ позволяет эффективно использовать аммиачную воду для очистки от сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов таких фракций, как сжиженные углеводородные газы, в том числе пропан-пропиленовые и бутан-бутиленовые фракции, широкая фракция легких углеводородов, прямогонные бензины, бензины каталитического крекинга и других вторичных процессов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ очистки углеводородной фракции от серосодержащих соединений, включающий в себя экстракцию серосодержащих соединений из углеводородной фракции аммиачной водой и регенерацию отработанной аммиачной воды с получением свежей аммиачной воды, сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов, отличающийся тем, что на экстракцию направляют предварительно подготовленные углеводородную фракцию и аммиачную воду с массовой концентрацией аммиака не менее 15% в интервале массовых соотношений аммиачной воды к углеводородной фракции от 1:10 до 10:1 при температуре 20-70°C, экстракцию проводят в непрерывном противоточном режиме при температуре 20-70°C, после чего проводят отмывку очищенной углеводородной фракции от остатков аммиачной воды.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что экстракцию проводят в течение 1-15 мин.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что отмывку очищенной углеводородной фракции от остатков аммиачной воды осуществляют с добавлением воды в массовом соотношении углеводородной фракции к воде не более 1:1.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что регулируют степень извлечения серосодержащих соединений посредством изменения температуры экстракции.

